

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **90102683.1**

51 Int. Cl.⁵: **C04B 35/00, H01L 39/24, B32B 18/00**

22 Anmeldetag: **12.02.90**

30 Priorität: **15.03.89 CH 946/89**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.09.90 Patentblatt 90/38

94 Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI SE

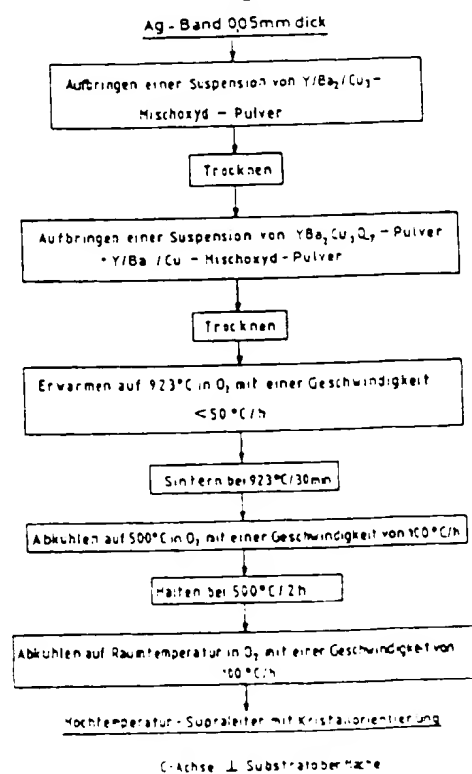
71 Anmelder: **ASEA BROWN BOVERI AG**
Haselstrasse
CH-5401 Baden(CH)

72 Erfinder: **Greuter, Felix, Dr.**
Im Tobelacher 11
CH-5406 Baden-Rüti(hof)(CH)
 Erfinder: **Schüle, Claus, Dr.**
Gemeindestrasse 4
CH-8967 Widen(CH)

54 Verfahren zur Herstellung einer kristallorientierten Oberflächenschicht aus einem keramischen Hochtemperatur-Supraleiter.

57 Verfahren zur Herstellung einer polykristallinen, kristallorientierten Schicht aus einem Hochtemperatur-Supraleiter der Klasse (Y,SE) $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ auf einem Substrat oder zwischen zwei Substraten aus Ag oder einer bis zu 20 Gew.-% Au, Pd oder Pt enthaltenden Ag-Legierung, indem zunächst eine erste aus den einfachen Oxyden und/oder Mischoxyden der Elemente Y, Ba, Cu im Verhältnis Y:Ba:Cu:O = 1:2:3:6,5 bestehende Pulverschicht von höchstens 5 μm Dicke und darauf eine zweite aus der supraleitenden Substanz (Y,SE) $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ in einer Dicke von 5 bis 10 μm aufgebracht und das Ganze in O_2 -haltiger Atmosphäre gesintert wird.

FIG.1



Verfahren zur Herstellung einer kristallorientierten Oberflächenschicht aus einem keramischen Hochtemperatur-Supraleiter

Technisches Gebiet

Technologie der elektrischen Supraleiter. In neuester Zeit nimmt die Bedeutung von Werkstoffen, welche supraleitende Eigenschaften haben, mehr und mehr zu. Die Entdeckung von neuen supraleitenden Werkstoffen, insbesondere des Typs seltene Erden/Ba/Cu/O, führte zu einer beträchtlichen Erweiterung der Anwendungsmöglichkeiten für Supraleiter, da diese Stoffe bereits bei Temperaturen oberhalb 50 K supraleitend werden.

Die Erfindung bezieht sich auf die Weiterentwicklung und Verbesserung von Erzeugnissen aus einem keramischen Hochtemperatur-Supraleiter, wobei den Bedürfnissen der industriellen Grossproduktion Rechnung getragen werden soll. Insbesondere betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer polykristallinen, kristallorientierten Oberflächenschicht auf einem Substrat oder einer Zwischenschicht zwischen zwei Substraten, wobei die besagte Schicht aus einem keramischen Hochtemperatur-Supraleiter auf der Basis von $(Y,SE) Ba_2Cu_3O_{6.5-y}$ mit SE = seltenes Erdmetall und $0 < y < 1$ besteht.

Stand der Technik

Unter den oxydischen Hochtemperatur-Supraleitern scheinen die Ythium, Barium und Kupfer enthaltenden Verbindungen besonders erfolgversprechend zu sein. Gegenüber den klassischen metallischen beziehungsweise intermetallischen Supraleitern steht ihrer Verwendung jedoch die Sprödigkeit, schwierige Verarbeitbarkeit und vor allem mangelhafte Stromtragfähigkeit (niedrige kritische Stromdichte j_c hindernd im Wege. Die Oxydverbindung $YBa_2Cu_3O_{6.5-y}$ ($0 < y < 1$) ist ein Supraleiter mit der kritischen Temperatur $T_c = 93$ K, wenn sie in der orthorhombischen Modifikation vorliegt und y ca. 0,4 bis 0,5 beträgt. Erzeugt man eine einkristalline dünne Schicht ($d = 50 - 500$ nm) durch Aufdampfen oder Kathodenzerstäubung, so findet man maximale kritische Stromdichten $j_c \approx 5 \times 10^5$ A/cm² (bei 77 K und Magnetfeld $H = 0$) parallel zur Schichtebene wenn die Schicht mit ihrer orthorhombischen c-Achse senkrecht zur Schichtebene orientiert ist. Diese Orientierung erhält man, wenn als Substrat ein Einkristall von $SrTiO_3$ benutzt wird, dessen Oberfläche so orientiert ist, dass die $\langle 100 \rangle$ Richtung seiner kubischen Struktur senkrecht zur Oberfläche steht. Ausser-

dem müssen Substrattemperatur und Atmosphäre in der Beschichtungsapparatur geeignet gewählt werden. Andererseits wurden für polykristalline, massive Keramiken nur kritische Stromdichten von maximal $j_c \approx 1000$ A/cm² ($T = 77$ K, $H = 0$) erhalten, auch bei optimalen Herstellungsbedingungen. Als Ursache für diese, die technische Anwendungen stark einschränkenden, starke Reduktion von j_c in polykristallinen Keramiken hat man die schwache Kopplung der Supraleitungsströme über Korngrenzen hinweg erkannt. Ferner ist bekannt, dass in dieser Hinsicht die Korngrenzen senkrecht zur c-Achse besonders ungünstige Wirkung haben, während die Korngrenzen senkrecht zur a- oder b-Achse viel grössere Supraleitungsströme tragen können. Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt Keramiken, und insbesondere polykristalline Schichten aus oben genanntem Material zu erzeugen, deren Kristallite möglichst vollständig so ausgerichtet sind, dass in der Richtung des supraleitenden Stromes keine Korngrenzen vorkommen die den Strom stark reduzieren. Alle Kristallite müssen dann also ihre c-Achse senkrecht zur Substratoberfläche haben, während die a- und b-Achsen beliebig orientiert sein können. Es wurden nun zwar schon Schichten hergestellt, deren Kristallite zum Teil in dieser Art orientiert waren, doch erhielt man bisher nur enttäuschend geringe kritische Stromdichten, maximal 70 A/cm² also weniger als 1/10 dessen, was an den besten unorientierten Keramiken gefunden wurde. Dieses ungenügende Ergebnis lässt sich z.T. aus der Verwendung von ungeeigneten Substraten erklären, die beim Sintern der supraleitenden Substanz in unerwünschter Weise reagieren und die Korngrenzen durch artfremde Phasen verunreinigen.

Zum Stand der Technik werden folgende Literaturstellen zitiert:

- F. Kloucek, W.E. Rhine, H.K. Bowen, "Thick films of $YBa_2Cu_3O_x$ fabricated from colloidal solutions", Internat. Conf. on High- T_c Superconductors, Interlaken 1988
- P. Murugaraj et al., "Preparation of highly oriented Polycrystalline $YBa_{2-y}Cu_3O_x$ Superconductors", solid State Communications, vol. 66, No. 7, 1988, pp. 735-738
- Tadashi Takenaka, Hideki Noda, Atsuhiko Yoneda and Koichiro Sakata, "Superconducting Properties of Grain-Oriented $YBa_2Cu_3 = 7-x$ Ceramics", Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 27, No. 7, 1988, pp. L1209-L1212
- Junji Tabuchi and Kazuaki Utsumi, "Preparation of superconducting Y-Ba-Cu-O thick films with preferred c-axis orientation by a screen-printing me-

thod", Appl. Phys. Lett 53(7), 15 August 1988
- J.T. Markert, B.D. Dunlap, and M.B. Maple,
"Magnetism, Superconductivity, and Chemical Sub-
stitutions in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ", MRS Bulletin/January
1989.

Die nach den bekannten Verfahren hergestell-
ten supraleitenden Keramikschichten genügen den
heutigen Anforderungen bei weitem nicht. Es be-
steht daher ein grosses Bedürfnis nach Verbesse-
rung und Weiterentwicklung derartiger Schichten.

Darstellung der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein
Verfahren zur Herstellung einer kristallorientierten
Oberflächenschicht aus einem keramischen
Hochtemperatur-Supraleiter auf der Basis von
(Y,SE) $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5-\gamma}$ mit SE = seltenes Erdmetall
und $0 < \gamma < 1$, anzugeben, welches sich auf einfache
Weise durchführen lässt und reproduzierbare Er-
gebnisse liefert, dergestalt, dass eine optimale
Orientierung der c-Achse der Kristallite dieser poly-
kristallinen Schicht der supraleitenden Substanz
unter allen Umständen gewährleistet ist. Die nach
dem Verfahren hergestellten supraleitenden Ober-
flächenschichten sollen eine Dicke von mindestens
10 μm und eine kritische Stromdichte
(Stromtragfähigkeit) von mindestens 10^3 A/cm^2 auf-
weisen.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, dass im
eingangs erwähnten Verfahren als Substrat reines
metallisches Silber oder eine bis zu 20 Gew.-% Au
oder Pd oder Pt enthaltende Silberlegierung be-
nutzt wird und dass auf das besagte Substrat eine
aus den einfachen Oxyden und/oder Mischoxiden
der Elemente Y, Ba, Cu oder den Oxyden der
Elemente Y und Cu und dem Karbonat des Ba
bestehende, das stöchiometrische Verhältnis
 $\text{Y}:\text{Ba}:\text{Cu}:\text{O} = 1:2:3:6.5$ entsprechende erste Pulver-
schicht von höchstens 5 μm Dicke mit Partikeln
von $< 2 \mu\text{m}$ Durchmesser aufgetragen und darauf
eine zweite Pulverschicht bestehend aus 1 bis 10
Mol% aus der vorgenannten Pulvermischung, Rest
Pulver aus der supraleitenden Substanz (Y,SE)
 $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5-\gamma}$ in einer Dicke von 5 bis 50 μm
aufgebracht und das Ganze in einer Atmosphäre
von mindestens 20 Vol.-% O_2 , Rest N_2 oder ein
inertes Gas unter einem totalen Gasdruck von min-
destens 1 bar bei einer Sintertemperatur von min-
destens 885 °C und höchstens 927 °C gesintert
wird, indem das Ganze zunächst mit einer Ge-
schwindigkeit von höchstens 50 °C/h auf 400 °C,
dann mit einer solchen von höchstens 300 °C/h
auf Sintertemperatur erhitzt, bei dieser während 30
min gehalten wird, wobei in der Schicht vorüberge-
hend 0,1 bis 5 Vol.-% einer flüssigen Phase gebil-

det werden, und dass das Ganze mit einer Ge-
schwindigkeit von höchstens 100 °C/h auf 600 bis
400 °C abgekühlt, bei dieser Temperatur während
2 h gehalten und schliesslich mit einer Ge-
schwindigkeit von höchstens 100 °C/h auf Raum-
temperatur abgekühlt wird.

Weg zur Ausführung der Erfindung

Die Erfindung wird anhand der nach folgenden,
durch Figuren näher erläuterten Ausführungsbei-
spiele beschrieben.

Dabei zeigt:

Fig. 1 ein Fließbild (Blockdiagramm) des
Verfahrens zur Herstellung einer kristallorientierten
Oberflächenschicht aus einem keramischen
Hochtemperatur-Supraleiter,

Fig. 2 ein schematischer
(metallographischer) Schnitt durch auf ein Substrat
aufgebrachte Pulverschichten vor dem Sintern.

Fig. 3 ein schematischer
(metallographischer) Schnitt durch eine auf ein
Substrat aufgebrachte supraleitende Oberflächen-
schicht nach dem Sintern.

In Fig. 1 ist ein Fließbild (Blockdiagramm) des
Verfahrens zur Herstellung einer kristallorientierten
Oberflächenschicht aus einem keramischen
Hochtemperatur-Supraleiter dargestellt. Im vorlie-
genden Fall handelt es sich um die Erzeugung
einer Schicht aus der supraleitenden Substanz
 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\gamma}$ auf einem Ag-Substrat. Das Dia-
gramm bedarf keiner weiteren Erklärungen. Das
Aufbringen der 1. und 2. Pulvermischung kann
durch wiederholtes Tränken in der Suspension und
Trocknen erfolgen.

Fig. 2 bezieht sich auf einen schematischen
(metallographischen) Schnitt durch auf ein Substrat
aufgebrachte Pulverschichten vor dem Sintern. 1
stellt eine 1. Pulverschicht aus Oxydmischungen
und Mischoxiden mit einem stöchiometrischen
Verhältnis der Elemente $\text{Y}:\text{Ba}:\text{Cu}:\text{O} = 1:2:3:6.5$ dar.
Diese 1. Pulverschicht wird direkt auf das Substrat
3 in Form eines Ag-Blech oder Bandes aufge-
bracht. Ueber dieser 1. Pulverschicht 1 liegt die
danach aufgebrachte 2. Pulverschicht 2, im wesent-
lichen aus supraleitender Substanz der Zusammen-
setzung $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\gamma}$. 6 ist ein Träger aus einem
Konstruktionswerkstoff der mindestens die Sinter-
temperaturen (max. ca. 930 °C) aushält ohne sich
zu verändern oder zu deformieren. Im vorliegenden
Fall bedeutet 6 ein Stab oder eine Platte aus SiO_2 .
5 ist eine als Haftvermittler dienende Cr-Schicht. 4
ist eine dünne Schicht aus Pd, welche zum eigent-
lichen Substrat 3 überleitet.

In Fig. 3 ist ein schematischer
(metallographischer) Schnitt durch eine auf ein

Substrat aufgebrachte supraleitende Oberflächenschicht nach dem Sintern dargestellt. Die Bezugszeichen 3, 4, 5 und 6 entsprechen genau denjenigen der Fig. 2. Unmittelbar an die Grenzfläche des Substrates 3 schliesst die Zone 7 der transienten flüssigen Phase an, die im Verlauf der Wärmebehandlung vorübergehend gebildet wird. Diese Zone ist symbolisch durch eine gestrichelte Linie angedeutet. Selbstverständlich kann sie sich vor allem entlang der Korngrenzen der supraleitenden Substanz weiter in die letztere hinein erstrecken. 8 ist die fertige polykristalline, kristallorientierte Oberflächenschicht aus der supraleitenden Substanz $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5-\gamma}$, deren Kristallite derart orientiert sind, dass ihre c-Achsen senkrecht auf der Substratoberfläche stehen. Dies ist durch Pfeile c, die in verschiedenen Lagen ihren Ursprung haben, angedeutet.

Allgemeines:

Der Kern der Erfindung besteht im wesentlichen in zwei kennzeichnenden Merkmalen:

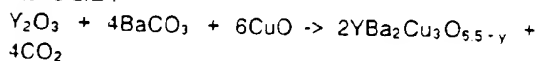
1. Verwendung von Ag oder einer Ag-reichen Legierung als Substrat.

2. Vorübergehende Herstellung einer "transienten" flüssigen Phase als Sinterhilfe, die sich im Verlauf des Sinterprozesses in supraleitende Substanz umwandelt, ohne Fremdstoffe zurückzulassen.

Flüssige Phasen der vorgenannten Art bilden sich im binären System $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{BaO}/\text{CuO}$, wenn feinverteilte Pulver der Ausgangsstoffe auf Temperaturen von 915 - 940 °C gebracht und unter O_2 -Druck von 1 bar miteinander zur Reaktion gebracht werden.

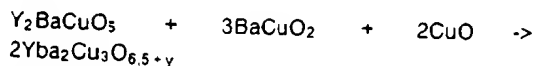
Beispielsweise beginnt die Reaktion $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5 + 4\text{BaCuO}_2 \rightarrow 2\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5-\gamma}$ oberhalb von 920 °C unter Bildung einer flüssigen Phase, die im wesentlichen aus dem Eutektikum zwischen BaCuO_2 und CuO besteht. Im weiteren Verlauf dieser Reaktion entsteht zunehmend $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5-\gamma}$ bis zuletzt die Ausgangsstoffe völlig in diese Phase umgewandelt worden sind. Die flüssige Phase entsteht an den Kontaktstellen der Pulverkörner von $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ und BaCuO_2 und beschleunigt die Reaktion der beiden festen Ausgangsphasen zu festem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5-\gamma}$. Ausserdem fördert die flüssige Phase die Kristallisation des Reaktionsproduktes sehr stark. Nach Reaktionsablauf erhält man einen polykristallinen Sinterkörper der dicht und weitgehend porenfrei ist und vollständig aus gut kristallisiertem, einphasigem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5-\gamma}$ besteht. Die vorübergehend entstandene flüssige Phase verschwindet also quantitativ wieder.

In analoger Weise reagieren andere Ausgangsstoffe z.B.:



wobei das gasförmige CO_2 als Nebenprodukt austritt

oder



Hierbei entsteht kein Nebenprodukt.

Die Verwendung von Reaktionen ohne Nebenprodukte ist bevorzugt, weil damit phasenreines Material erhalten wird und die Bildung von Poren durch eingeschlossene Gase vermieden wird. Für die Herstellung von dichtgesintertem Material ist es wichtig, den Volumenanteil an flüssiger Phase auf 0,1 - 5 % zu begrenzen. Zu viel flüssige Phase führt zu lokalen Entmischungsvorgängen und inhomogenen, nicht phasenreinen Sinterkörpern. Es hat sich als schwierig erwiesen, den Volumenanteil der flüssigen Phase während des Reaktionsverlaufes nach Wunsch zu steuern, z.B. durch präzise Temperaturkontrolle. Die Steuerung kann aber einfach erreicht werden durch Verwendung einer Pulvermischung die zum überwiegenden Teil aus fertig reagiertem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5-\gamma}$ Pulver besteht dem ein Anteil von noch unreaktierten Ausgangspulvern im richtigen stöchiometrischen Verhältnis zugefügt wird, z.B. 90 Gew.-% $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5-\gamma}$ + 10 Gew.-% ($\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5 + 4\text{BaCuO}_2$).

Die Herstellung und Verarbeitung der Pulver muss in inerter Atmosphäre, insbesondere unter Ausschluss von Wasser und CO_2 erfolgen weil $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.6}$, $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, Y_2BaCuO_5 und BaCuO_2 mit diesen Stoffen rasch reagieren und zersetzt werden, unter Bildung von BaCO_2 bzw. $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Die beschriebenen Pulver lassen sich einfach in inerten Flüssigkeiten dispergieren und aus den Suspensionen als Schichten abscheiden. Geeignete Suspensionen erhält man z.B. durch Verarbeiten von Ausgangspulvern zusammen mit Isopropanol (Wassergehalt <0,01 Vol.-%) und Zusatz von 2 Gew.-% Hydroxypropylzellulose (MG 300 000), bezogen auf das Pulvergewicht. Die Teilchengrösse der Pulver sollte unterhalb von 2 µm liegen, vorzugsweise zwischen 0,8 µm und 0,1 µm. Das lässt sich einfach erreichen durch Klassieren der Pulversuspensionen z.B. mit Hilfe einer Zentrifuge. Enge Partikelgrössenverteilung im Bereich 0,8 µm bis 0,1 µm ist erforderlich damit die abgeschiedenen Pulverschichten dichte Packung und damit hohe Gründichte erhalten. Lose Packung und geringe Gründichten (<50 % der theoretischen Dichte) führen zu hoher Schwindung und Rissbildung in den Schichten beim Sintern.

Im allgemeinen wird auf Ag-Substrat eine erste Schicht aus den Ausgangspulvern und eine zweite Schicht aus Pulver der supraleitenden Substanz (inkl. geringe Anteile Zusatz des ersten Pulvers) aufgetragen und jeweils getrocknet. Das Substrat mit daraufliegender Pulverschicht wird nun in einem Ofen gesintert, der von Sauerstoff von 1 bar

Druck durchströmt ist. Zunächst wird die Temperatur langsam (50 °C/h) auf 400 °C erhöht, um das Pulverteilchen anhaftende Suspensionsmittel auszubrennen. Dann steigert man die Temperatur auf 923 °C mit 300 °C/h und hält die Temperatur dort während 30 Minuten. Hierbei sintert die Schicht unter der Wirkung der sich vorübergehend bildenden flüssigen Phase die nahe der Grenzfläche Silber/Pulver mit hohem Volumenanteil aus $Y_2Cu_2O_5 + 4BaCuO_2$ entsteht, in der übrigen Schicht aber mit geringerem Volumenanteil, weil dort nur 10 Gew.-% der reaktionfähigen Pulvermischung vorhanden ist. Die sich an der Grenzfläche durch reaktion rasch bildenden Kristallite aus $YBa_2Cu_3O_{6.5-y}$ sind nun überraschenderweise so orientiert, dass ihre c-Achse senkrecht zur Substratoberfläche steht. Die Kristallbildung und Sinterung im restlichen Volumen geht etwas langsamer vor sich, und orientiert sich an den vorgängig gebildeten Kristallen nahe der Substratoberfläche. Es wachsen also vorzugsweise Kristallite mit gleicher Orientierung.

Auf diese Weise hergestellte Schichten auf Silbersubstraten sind etwa 10 µm dick; sie bestehen aus einem dichten Gefüge von Kristallen deren c-Achse grösstenteils senkrecht zur Substratoberfläche steht und deren a- und b-Achsen regellos parallel zur Substratoberfläche liegen. Die kritische Temperatur der supraleitenden Schichten beträgt 90 - 93 K. Die Orientierung der Kristallite kann durch Röntgenstrahlbeugung festgestellt werden. Man lässt dazu den Primärstrahl in azimuthaler Richtung zur Substratoberfläche einfallen. Das Beugungsspektrum enthält dann bei vollkommener Orientierung von c Substrat nur Reflexe der Indizierung (0 0 1). Fig. 1 zeigt das Beugungsspektrum einer nach dem oben beschriebenen Verfahren erzeugten $YBaCO$ Schicht und bestätigt die hervorragend gute Orientierung der Kristallite.

Je nach Grad vorangegangener Kaltverformung rekristallisiert Silber im Bereich von 600 bis 900 °C, was für die nachher aufgebraute Supraleiterschicht wegen dadurch verursachter Unebenheiten und ungünstiger Kristallorientierung von Nachteil sein kann. Dieser unerwünschte Effekt wird weitgehend unterdrückt, wenn statt reinem Silber eine silberreiche Legierung mit einem höheren Schmelzpunkt als Silber verwendet wird. Es wurde gefunden, dass Legierungen mit Palladium vorteilhaft sind. Besonders im Bereich 95 Mol % Ag - 5 Mol % Pd bis 80 Mol % Ag - 20 Mol % Pd wird einerseits keine erhebliche Reaktion mit der supraleitenden Substanz beobachtet, andererseits ist die Rekristallisation der Legierung viel weniger ausgeprägt als bei reinem Silber. Legierungen mit Gold und Platin sind ebenfalls geeignet aber erheblich teurer.

Aus Kostengründen ist es für die Praxis wünschenswert, das Substratmaterial Silber teilweise durch preisgünstigere Stoffe zu ersetzen. Es kommen dafür Metalle und Legierungen in Frage, deren Schmelzpunkte höher sind als 960 °C und die mit Silber keine tieferschmelzenden Legierungen, Eutektika oder Verbindungen bilden. Ausserdem müssen geeignete Metalle hinreichend oxidationsbeständig und zunderfest in der Sinteratmosphäre sein. Beispiele geeigneter Metalle sind Ni und hochtemperaturbeständige Ni/Cr-Legierungen. Zur Verwendung als Substrate werden diese Metalle mit einer Schicht (5 - 50 µm) aus Silber oder silberreicher Legierung plattiert, z.B. elektrochemisch. Es ist günstig, zwischen Silber und Basismetallen eine Zwischenschicht (0,1 - 2 µm) aus Palladium anzubringen, wodurch die Haftung verbessert und die Oxydation reduziert wird. Statt auf Metalle können Substrate aus Silber oder silberreicher Legierung auch auf geeignete Träger aus Nichtmetallen aufgebracht werden, um mechanisch stabile Strukturen mit möglichst geringer Verwendung von Silber zu erzielen. Beispielsweise können 50 µm dicke Silberfolien auf 0,6 mm dicke Platten aus Al_2O_3 -Keramik wärmebeständig befestigt werden durch Verbinden mit einer dünnen Zwischenschicht aus Glas. Dazu überzieht man die Keramikoberfläche dünn (10 µm) mit feinem Pulver aus einem hochschmelzenden Glas, z.B. Pyrex (Fa. Corning, USA), legt die Silberfolie darauf und erhitzt die Komposition für einige Minuten auf 900 °C. So hergestellte Verbundwerkstoffe sind als Substrat/Träger gleich gut geeignet wie die reinen Silberfolien.

An Stelle von $YBa_2Cu_3O_{6.5-y}$ können andere Supraleiter mit der gleichen Struktur aber substituierten Komponenten verwendet werden. Mögliche Varianten mit kritischen Temperaturen $T_c = 90$ K sind zahlreich in der Literatur beschrieben worden. Es kann in $YBa_2Cu_3O_{6.5-y}$ zunächst Y ganz oder teilweise ersetzt werden durch La, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm und Lu. Ferner kann Cu teilweise ersetzt werden durch Fe (< 0,5 %), Ga (< 0,1 %) und Al (< 3 %). Es sind noch zahlreiche weitere Substitutionen möglich, welche im Rahmen dieser Erfindung zur Herstellung von supraleitenden Schichten mit Kristallorientierung herangezogen werden können.

Ausführungsbeispiel 1:

Zunächst wurden drei verschiedene Metalloxydverbindungen (Mischoxyde) in Pulverform hergestellt.

- $YBa_2Cu_3O_{6.5}$
- Y_2CuO_5
- $BaCuO_2$

Es wurden jeweils stöchiometrische Mengen

von Yttriumoxalat, Bariumoxalat und Kupferoxalat (handelsüblich, Reinheit 99,99 %) abgewogen und in eine verschliessbare Flasche aus Polyäthylen gegeben. Dazu fügte man 4 Gewichtsteile Wasser (doppel destilliert) und 4 Gew.-%; bezogen auf den Feststoff, des Tensids Dolapix PC21 (Fa. Zschimmer und Schwarz, BRD) sowie soviel NH_4OH -Lösung, dass der pH -Wert der Suspension sich auf 6,9 - 7 einstellte. Dann wurde die Suspension in eine auf dem Unterwassertauschprinzip beruhende, hohe Stossenergien auslösende Zerkleinerungsapparatur ("Microfluidizer M-110" der Fa. Microfluidics Corporation, 90 Oak Street, Newton, MA 02164, USA) gegeben. Dann wurde die Suspension mit Hilfe eines Sprühtrockners (Fa. Büchi, Schweiz, Mini Spray Dryer 190) zu einem trockenen Pulver versprüht. Dieses Pulver wurde in einen Rohrofen gebracht, in dem eine Atmosphäre von 90 Vol.-% N_2 und 10 Vol.-% O_2 aufrecht erhalten wurde. Das Pulver wurde mit einer Geschwindigkeit von 50 °C/h auf 800 °C erhitzt und bei dieser Temperatur während 25 h zur Reaktion gebracht und dann in reiner Sauerstoffatmosphäre ($\text{O}_2 = 1$ bar) mit 50 °C/h abgekühlt. Nach dem Abkühlen wurde das Produkt sofort in eine inerte, wasser- und CO_2 -freie Atmosphäre transferiert (handelsübliche Handschuhbox). Alle folgenden Prozesse wurden darin ausgeführt. Die Prüfung mit Röntgenbeugung zeigte, dass die gewünschten Substanzen praktisch phasenrein vorlagen.

Nun wurden 500 g $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Pulver in eine verschliessbare Polyäthylenflasche gegeben, dazu 2000 ml wasserfreies Isopropanol ($\text{H}_2\text{O} < 0,01$ Gew.-%) und 10 g Hydroxypropylzellulose (MG 300 000). Dann wurde die Suspension in der oben erwähnten Zerkleinerungsapparatur ("Microfluidizer M-110") weiterbehandelt und daraufhin zur Partikelklassierung während 24 h stehengelassen. Die obere Hälfte des Volumens wurde dekantiert. Dieser Teil der Suspension enthielt 99 Gew.-% Partikel im Grössenbereich von 0,8 bis 0,1 μm .

In analoger Weise wurde Pulver und Suspensionen der anderen beiden Verbindungen gemäss b) und c) hergestellt. Dann wurde der Feststoffgehalt der Suspensionen aus einer jeweiligen Teilmenge durch Abdampfen der Flüssigkeit gravimetrisch als Mol Mischoxyd pro Gramm Suspension bestimmt. Durch Mischen der nach obigem Verfahren hergestellten Suspensionen wurden die nachfolgenden, den Pulverschichten 1 und 2 entsprechenden Beschichtungssuspensionen zubereitet. Dabei wurde der jeweilige molare Feststoffgehalt den Mengenverhältnissen zugrunde gelegt:

1. Suspension für Vorbeschichtung mit der Zusammensetzung 0,1 Mol $\text{Y}_2\text{CuO}_5 + 0,4$ Mol BaCuO_2 (Pulverschicht 1)

2. Suspension für Nachbeschichtung mit der Zusammensetzung 0,3 Mol $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x} + 0,01$

Mol $\text{Y}_2\text{CuO}_5 + 0,04$ Mol BaCuO_2 (Pulverschicht 2)

Als Substrate 3 wurden 50 μm dicke Bänder aus einer Legierung von 90 Mol % Silber und 10 Mol % Palladium in Streifen von 10 mm Breite und 200 mm Länge geschnitten. Diese Bänder wurden einseitig ätzpoliert mit Hilfe einer Polierscheibe die mit Nylontuch überzogen war. Als Ätzmittel diente eine Lösung, die auf 800 ml Wasser 100 ml gesättigte CrO_3 -Lösung in Wasser und 45 ml HCl (10 %) enthielt. In 2 min wurde ca. 4 μm Metall abgetragen. Anschliessend wurden die Bänder in doppelt destilliertem Wasser abgespült, getrocknet und mit einer Oberfläche auf eine 100 μm dicke Mylarfolie geklebt.

Zur ersten Beschichtung (Pulverschicht 1) tauchte man die Bänder senkrecht in die Vorbeschichtungssuspension, die zuvor durch Zugabe von wasserfreiem Isopropanol auf eine Konzentration von 10 g Feststoff pro 100 ml eingestellt wurde. Mit Hilfe einer Vorrichtung die in inerte, wasser- und CO_2 -freier Atmosphäre stand, zog man die Bänder mit einer Geschwindigkeit von 10 cm/min senkrecht nach oben heraus und trocknete die anhaftende Schicht bei 80 °C. Die Belegung war etwa 2 mg/cm². Anschliessend erfolgte die Beschichtung mit der Nachbeschichtungssuspension (Pulverschicht 2) in gleicher Weise, und man wiederholte diese Beschichtung bis die Belegung 6 mg/cm² betrug.

Die beschichteten Bänder 3 wurden nun von der Mylarfolie abgezogen, auf Al_2O_3 -Keramikunterlagen mit der Pulverschicht nach oben positioniert und von der Handschuhbox in einen Rohrofen überführt, der von O_2 mit 1 bar durchströmt wurde. Bei diesem Transfer dürfen die Schichten nur sehr kurz der Raumtemperatur ausgesetzt werden. Man steigerte die Ofentemperatur auf 400 °C mit einer Geschwindigkeit von 50 °C/h, dann mit 300 °C/h auf 923 °C und hielt die Temperatur dort während 30 min. Dann kühlte man mit einer Geschwindigkeit von 100 °C/h auf 500 °C ab, hielt dort für 2 h und kühlte weiter mit 100 °C/h auf Raumtemperatur ab.

Die fertigen Schichten waren gut orientiert, etwa 10 μm dick, hatten ein $T_c = 92$ K und eine kritische Stromdichte $j_c = 1800$ A/cm² (77 K, H = 0).

Ausführungsbeispiel 2:

Gemäss Beispiel 1 wurden entsprechende Pulver von Mischoxyden hergestellt. Für die Herstellung der Pulverschichten 1 und 2 wurden Suspensionen der jeweils gleichen molaren Zusammensetzung bereitgestellt. Statt durch Tauchen erfolgte die Beschichtung im vorliegenden Fall jedoch mittels Elektrophorese.

Zunächst wurde auf einen Träger 6 aus einer

Nickelbasis-Superlegierung mit dem Handelsnamen IN 625 (Inco) in Form eines Bleches von 2 mm Dicke nach entsprechender Reinigung elektrochemisch eine 300 nm dicke Pd-Schicht 4 abgeschieden. Die Superlegierung hatte die nachfolgende Zusammensetzung:

Cr = 21,5 Gew.-%
 Mo = 9,0 Gew.-%
 Nb = 3,6 Gew.-%
 Al = 0,2 Gew.-%
 Ti = 0,2 Gew.-%
 Fe = 2,5 Gew.-%
 Mn = 0,2 Gew.-%
 Si = 0,2 Gew.-%
 C = 0,05 Gew.-%
 Ni = Rest

Auf die Pd-Schicht 4 wurde nun elektrochemisch eine Ag-Schicht von 5 µm Dicke als eigentliches Substrat 3 aufgebracht. Der Rand der Ag-Schicht 3 sowie die Schmalseiten und die Rückseite des Trägers 6 wurden mit Klebband abgedeckt und das Ganze senkrecht in ein Elektrophoresebad gestellt. Als Ausgangsstoff für die Elektrophorese wurden Suspensionen verwendet, die mit wasserfreiem Isopropanol derart verdünnt worden waren, dass ihr Feststoffgehalt noch 2 g/100g Suspension betrug. Parallel zu diesem Körper wurde auf der der Ag-Schicht 3 gegenüberliegenden Seite in einem Abstand von 3 cm ein Silberblech als Gegenelektrode aufgestellt. An diese Elektroden wurde eine elektrische Potentialdifferenz angelegt, derart, dass das Substrat 3 als Anode (+) und das Silberblech als Kathode (-) wirkte. Die Spannung wurde so eingestellt, dass ein Strom mit einer Stromdichte von 100 µA/cm² Substratoberfläche floss. Nachdem die 1. Pulverschicht 1 aus Oxydmischungen und Mischoxyd eine Dicke von 3 µm erreicht hatte, wobei ihre Dichte ca. 50 % des theoretischen Wertes betrug, wurde der beschichtete Körper aus dem Bad herausgenommen und bei 80 °C in inerte Atmosphäre getrocknet. Dann wurde die 2. Pulverschicht 2 aus YBa₂Cu₃O₇ in gleicher Weise in einer Dicke von 5 µm aufgebracht, getrocknet und dieser Verfahrensschritt noch zweimal wiederholt. Die elektrophoretische Beschichtung muss ebenso wie die übrigen Prozesse in inerte, wasser- und CO₂-freier Atmosphäre ausgeführt werden.

Nach erfolgter Beschichtung und Trocknung wurde der Körper zwecks Sinterung der Oberflächenschicht 8 analog Beispiel 1 wärmebehandelt. Die nach diesem Beispiel erzeugten Sinterschichten waren ebenfalls gut orientiert. Sie hatten ein T_c = 91 K und eine kritische Stromdichte j_c = 2100 A/cm² (77 K, H = 0).

Ausführungsbeispiel 3

Es wurde zunächst genau gleich wie in Beispiel 1 vorgegangen, wobei je eine Suspension für die Vorbeschichtung und eine für die Nachbeschichtung hergestellt wurde. Als Träger 6 diente ein Flachstab aus Quarz SiO₂ von 20 mm Breite und 4 mm Dicke. Zunächst wurde auf diesen Stab rundherum eine 100 nm dicke Cr-Schicht 5 als Haftvermittler mittels Kathodenzerstäubung aufgebracht. Dann wurde der Stab elektrochemisch mit einer Pd-Schicht 4 von 500 nm Dicke versehen, auf welche ihrerseits eine Pd/Ag-Schicht (5 Gew.-% Pd, 95 Gew.-% Ag) von 10 µm Dicke als eigentliches Substrat 3 elektrochemisch abgeschieden wurde. Nach dem Waschen und Trocknen des beschichteten Trägers 6 wurde auf dessen Substrat 3 analog Beispiel 2 elektrophoretisch eine Schichtfolge aufgebracht und zu einer polykristallinen, kristallorientierten Oberflächenschicht aus supraleitender Substanz YBa₂Cu₃O₇ gesintert. Bei einer kritischen Temperatur T_c = 90,5 K wurde eine kritische Stromdichte j_c = 2200 A/cm² (77 K, H = 0) erzielt.

Die Erfindung ist nicht auf die Ausführungsbeispiele beschränkt.

Das Verfahren zur Herstellung einer polykristallinen, kristallorientierten Oberflächenschicht 8 auf einem Substrat 3 oder einer Zwischenschicht zwischen zwei Substraten 3, wobei die besagte Schicht aus einem keramischen Hochtemperatur-Supraleiter auf der Basis von (Y,SE)Ba₂Cu₃O_{6,5-y} mit SE = seltenes Erdmetall und 0 < y < 1 besteht, wird durchgeführt, indem als Substrat 3 reines metallisches Silber oder eine bis zu 20 Gew.-% Au oder Pd oder Pt enthaltende Silberlegierung benutzt und auf das besagte Substrat 3 eine aus den einfachen Oxyden und/oder Mischoxyden der Elemente Y, Ba, Cu oder den Oxyden der Elemente Y und Cu und dem Karbonat des Ba bestehende, dem stöchiometrischen Verhältnis Y:Ba:Cu:O = 1:2:3:6,5 entsprechende erste Pulverschicht 1 von höchstens 5 µm Dicke mit Partikeln von höchstens 2 µm Durchmesser aufgetragen und darauf eine zweite Pulverschicht 2 bestehend aus 1 bis 10 Mol % aus der vorgenannten Pulvermischung, Rest Pulver aus der supraleitenden Substanz (Y,SE)-Ba₂Cu₃O_{6,5-y} in einer Dicke von 5 bis 10 µm aufgebracht und das Ganze in einer Atmosphäre von mindestens 20 Vol.-% O₂, Rest N₂ oder ein inertes Gas unter einem totalen Gasdruck von mindestens 1 bar bei einer Sintertemperatur von mindestens 885 °C und höchstens 927 °C gesintert wird, indem das Ganze zunächst mit einer Geschwindigkeit von höchstens 50 °C/h auf 400 °C, dann mit einer solchen von höchstens 300 °C/h auf Sintertemperatur erhitzt, bei dieser während 30 min gehalten wird, wobei in der Schicht vorübergehend 0,1 bis 5 Vol.-% einer flüssigen Phase gebildet werden und das Ganze mit einer Geschwindigkeit

keit von höchstens 100 °C/h auf 600 bis 400 °C abgekühlt, bei dieser Temperatur während 2 h gehalten und schliesslich mit einer Geschwindigkeit von höchstens 100 °C/h Raumtemperatur abgekühlt wird.

Vorzugsweise wird das Sintern unter 1 bar Druck in reiner O₂-Atmosphäre im Temperaturbereich von 915 bis 927 °C oder unter 1 bar Druck in Luft im Temperaturbereich von 885 bis 900 °C durchgeführt. Im allgemeinsten Fall wird das Substrat 3 aus Silber oder aus einer Silberlegierung vor der Herstellung der Oberflächenschicht 8 auf einen formbestimmenden und/oder mechanisch kraftschlüssigen Träger 6 aus einem von Silber oder einer Silberlegierung abweichenden Grundmaterial aufgebracht, wobei letzteres vorzugsweise aus einer warmfesten Legierung wie einer Nickelbasis-Superlegierung, aus einem keramischen Stoff wie SiO₂, MgO, ZrO₂ oder aus einem Oxyd, Karbid oder Nitrid oder aus einem Halbleiter wie Si oder Ge besteht. Auf das Grundmaterial wird in vorteilhafter Weise zunächst eine Zwischenschicht 5 aus Cr, einer Cr/Ni-Legierung als Haftvermittler und/oder eine weitere Schicht 4 aus Pd aufgebracht. Gemäss spezieller Ausführungsart werden zwei pulverbeschichtete Substrate 3 mit der Schichtseite aufeinandergelegt, gepresst und nachfolgend gesintert.

Die Herstellung der Pulver aus YBa₂Cu₃O_{6.5-y} sowie der Mischoxyde der ersten Pulverschicht 1 erfolgt vorteilhafterweise durch Mischen der stöchiometrischen Mengen der entsprechenden Metalloxalate oder Karbonate, Bereiten einer wässrigen Suspension dieser Stoffe, Zerkleinern der suspendierten Partikel, anschliessendes Trocknen der Suspension in einem Sprühtrockner, reagieren der pulverigen Stoffmischung zu Pulvern der jeweiligen Oxydverbindungen bei 700 °C bis 800 °C in einer Atmosphäre von N₂ + 10 Vol.-% O₂, wobei die Beschichtung dann aus einer kolloidalen Suspension der Pulver in einer wasserfreien Flüssigkeit vorzugsweise durch Herausziehen des Substrates 3 aus der wasserfreien Suspension mit kontrollierter Geschwindigkeit und durch kontrolliertes Trocknen in wasser- und CO₂-freier Atmosphäre durchgeführt wird. Nach einer Variante erfolgt die Beschichtung des Substrates 3 durch elektrophoretische Abscheidung der Pulverteilchen aus einer Suspension in wasserfreier Flüssigkeit und anschliessendes kontrolliertes Trocknen in wasser- und CO₂-freier Atmosphäre.

Nach einem modifizierten Verfahren wird Cu teilweise durch mindestens eines der Elemente Fe, Ga, Al in einem totalen Gehalt von höchstens 2 Mol % ersetzt. Ausserdem wird in einer weiteren modifizierten Ausführung das Ba teilweise durch La in einem Gehalt von höchstens 20 Mol% ersetzt.

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer polykristallinen, kristallorientierten Oberflächenschicht (8) auf einem Substrat (3) oder einer Zwischenschicht zwischen zwei Substraten (3), wobei die besagte Schicht aus einem keramischen Hochtemperatur-Supraleiter auf der Basis von (Y,SE)Ba₂Cu₃O_{6.5-y} mit SE = seltenes Erdmetall und 0 < y < 1 besteht, dadurch gekennzeichnet, dass als Substrat (3) reines metallisches Silber oder eine bis zu 20 Gew.-% Au oder Pd oder Pt enthaltende Silberlegierung benutzt und auf das besagte Substrat (3) eine aus den einfachen Oxyden und/oder Mischoxyden der Elemente Y, Ba, Cu oder den Oxyden der Elemente Y und Cu und dem Karbonat des Ba bestehende, dem stöchiometrischen Verhältnis Y:Ba:Cu:O = 1:2:3:6.5 entsprechende erste Pulverschicht (1) von höchstens 5 µm Dicke mit Partikeln von höchstens 2 µm Durchmesser aufgetragen und darauf eine zweite Pulverschicht (2) bestehend aus 1 bis 10 Mol % aus der vorgenannten Pulvermischung, Rest Pulver aus der supraleitenden Substanz (Y,SE)Ba₂Cu₃O_{6.5-y} in einer Dicke von 5 bis 10 µm aufgebracht und das Ganze in einer Atmosphäre von mindestens 20 Vol.-% O₂, Rest N₂ oder ein inertes Gas unter einem totalen Gasdruck von mindestens 1 bar bei einer Sintertemperatur von mindestens 885 °C und höchstens 927 °C gesintert wird, indem das Ganze zunächst mit einer Geschwindigkeit von höchstens 50 °C/h auf 400 °C, dann mit einer solchen von höchstens 300 °C/h auf Sintertemperatur erhitzt, bei dieser während 30 min gehalten wird, wobei in der Schicht vorübergehend 0,1 bis 5 Vol.-% einer flüssigen Phase gebildet werden und das Ganze mit einer Geschwindigkeit von höchstens 100 °C/h auf 600 bis 400 °C abgekühlt, bei dieser Temperatur während 2 h gehalten und schliesslich mit einer Geschwindigkeit von höchstens 100 °C/h Raumtemperatur abgekühlt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Sintern unter 1 bar Druck in reiner O₂-Atmosphäre im Temperaturbereich von 915 bis 927 °C durchgeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Sintern unter 1 bar Druck in Luft im Temperaturbereich von 885 bis 900 °C durchgeführt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat (3) aus Silber oder aus einer Silberlegierung vor der Herstellung der Oberflächenschicht (8) auf einen formbestimmenden und/oder mechanisch kraftschlüssigen Träger (6) aus einem von Silber oder einer Silberlegierung abweichenden Grundmaterial aufgebracht wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Grundmaterial aus einer

wärmfesten Legierung wie einer Nickelbasis-Superlegierung, aus einem keramischen Stoff wie SiO_2 , MgO , ZrO_2 oder aus einem Oxyd, Karbid oder Nitrid oder aus einem Halbleiter wie Si oder Ge besteht.²

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass auf das Grundmaterial zunächst eine Zwischenschicht (5) aus Cr, einer Cr/Ni-Legierung als Haftvermittler und/oder eine weitere Schicht (4) aus Pd aufgebracht wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zwei pulverbeschichtete Substrate (3) mit der Schichtseite aufeinandergelegt, gepresst und nachfolgend gesintert werden.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Herstellung der Pulver aus $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5-y}$ sowie der Mischoxyde der ersten Pulverschicht (1) erfolgt vorteilhafterweise durch Mischen der stöchiometrischen Mengen der entsprechenden Metalloxalate oder Karbonate, Bereiten einer wässrigen Suspension dieser Stoffe, Zerkleinern der suspendierten Partikel, anschliessendes Trocknen der Suspension in einem Sprühtrockner, reagieren der pulvrigen Stoffmischung zu Pulvern der jeweiligen Oxydverbindungen bei 700 °C bis 800 °C in einer Atmosphäre von N_2 + 10 Vol.-% O_2 .

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung aus einer kolloidalen Suspension der Pulver in einer wasserfreien Flüssigkeit erfolgt.

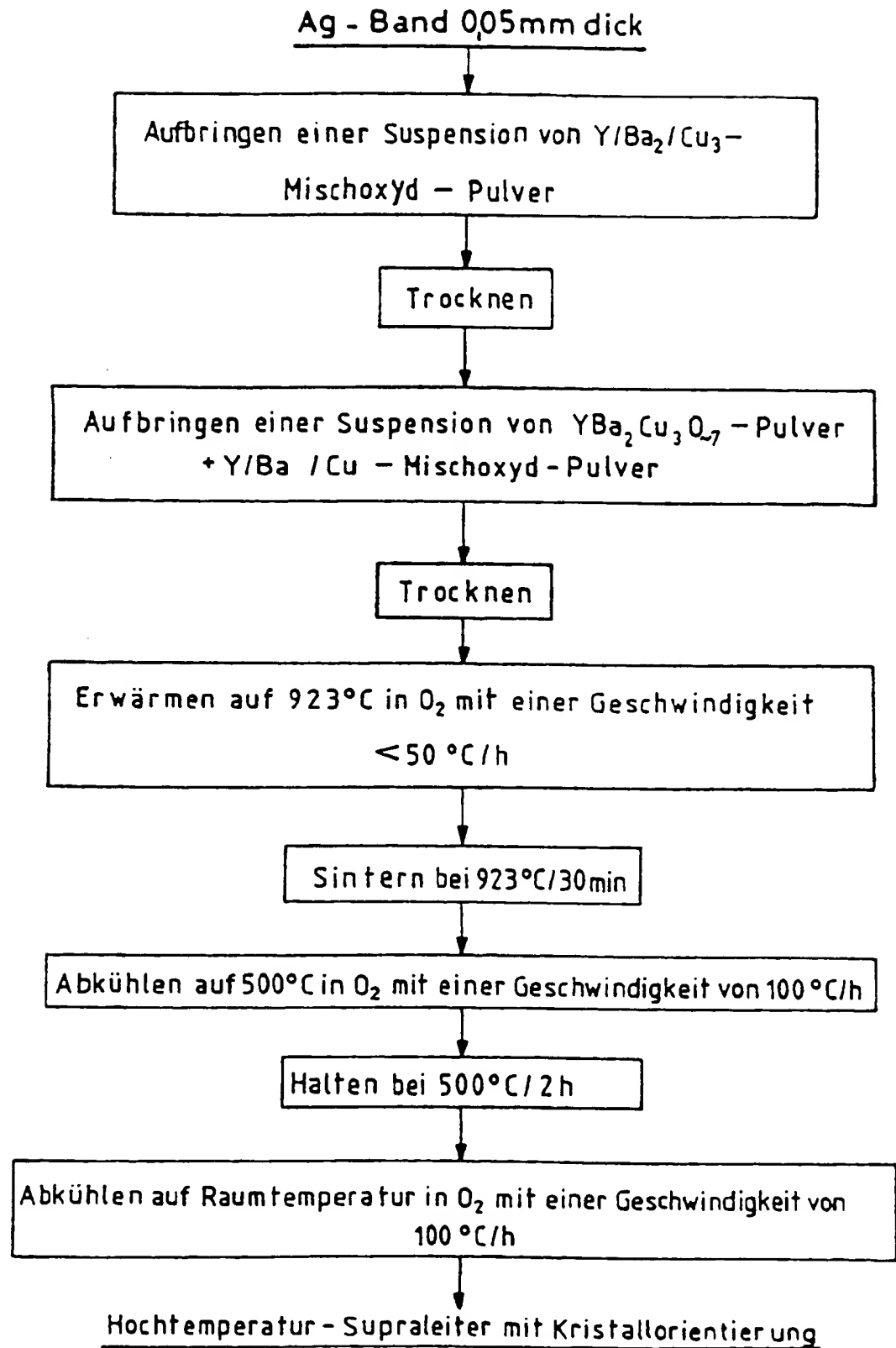
10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung des Substrates (3) erfolgt durch Herausziehen des Substrates (3) aus einer wasserfreien Suspension mit kontrollierter Geschwindigkeit und durch kontrolliertes Trocknen in wasser- und CO_2 -freier Atmosphäre.

11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung des Substrates (3) erfolgt durch elektrophoretische Abscheidung der Pulverteilchen aus einer Suspension in wasserfreier Flüssigkeit und anschliessendes kontrolliertes Trocknen in wasser- und CO_2 -freier Atmosphäre.

12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Cu teilweise durch mindestens eines der Elemente Fe, Ga, Al in einem totalen Gehalt von höchstens 2 Mol % ersetzt ist.

13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Ba teilweise durch La in einem Gehalt von höchstens 20 Mol% ersetzt ist.

FIG.1



C-Achse ⊥ Substratoberfläche

FIG.2

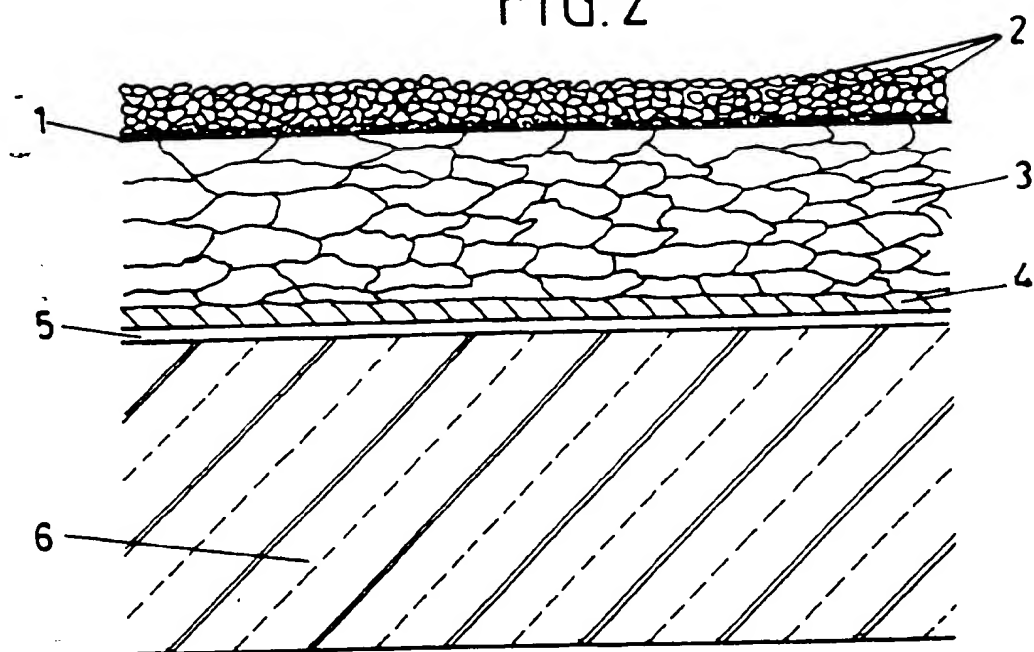
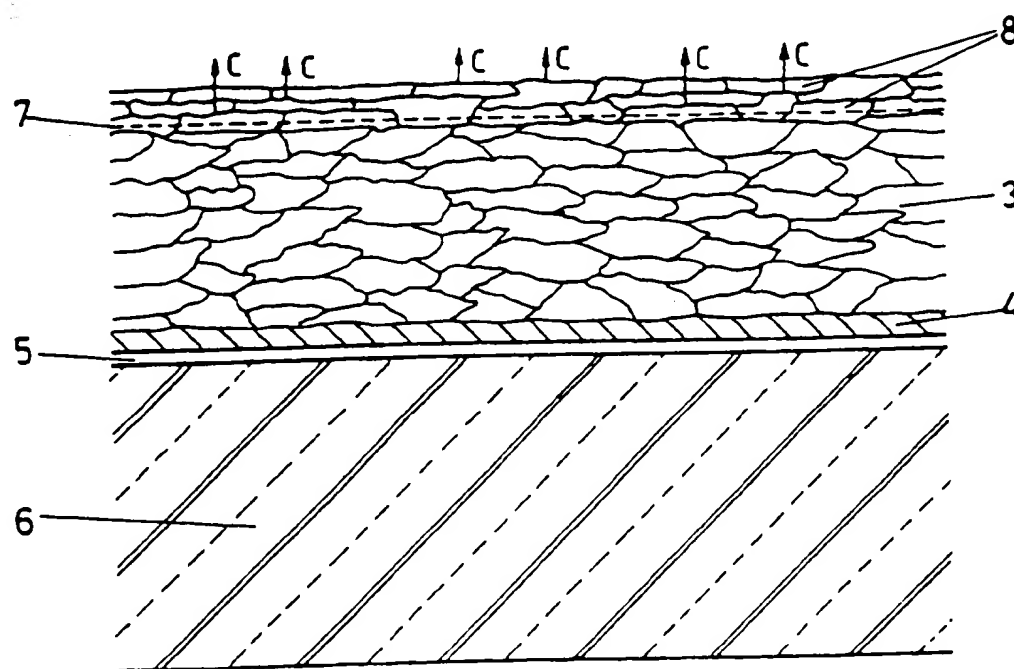


FIG.3





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 10 2683

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. CL5)
A	JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, Band 27, Nr. 7, Juli 1988, Seiten L1297-L1299; K. HOSHINO et al.: "Preparation of superconducting Bi-Sr-Ca-Cu-O printed thick films on MgO substrate and Ag metal tape" * Das ganze Dokument *	1-7,9, 10	C 04 B 35/00 H 01 L 39/24 B 32 B 18/00
A	EP-A-0 301 655 (N.V. PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN) * Ansprüche 1-4; Spalte 2, Zeile 53 - Spalte 3, Zeile 26 *	1,8-10	
A	EP-A-0 300 646 (CHLORIDE SILENT POWDER LTD) * Ansprüche 1-21 *	1-3,11	
A	EP-A-0 292 340 (SUMITOMO ELECTRIC IND. LTD) * Ansprüche 1-40 *	1,12,13	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. CL5)
			C 04 B B 32 B H 01 L
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 12-06-1990	Prüfer LUETHE H.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X: von besonderer Bedeutung als als betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: schriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur		T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument A: Mitglied der gleichen Patentfamilie, überwachendes Dokument	